

STABILIZED HALOGEN-CONTAINING RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2002060640
Publication date: 2002-02-26
Inventor: MIYATA SHIGEO
Applicant: KAISUI KAGAKU KENKYUSHO KK
Classification:
- international: C08L101/04; C01B11/18; C01F11/02; C08K3/22;
C08K3/24; C08K5/07; C08K5/098; C08K5/103;
C08K5/524; C08K9/04
- european:
Application number: JP20000248905 20000818
Priority number(s): JP20000248905 20000818

Abstract of JP2002060640

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new stabilized halogen-containing resin composition, nontoxic and generating no bubble, having no problem in initial and intermediate coloring property, excellent in heat stability and also in cost-to-performance ratio. **SOLUTION:** This stabilized halogen-containing resin composition contains as effective components, 0.1-10 pts.wt. highly dispersible calcium hydroxide minute particle (a) of this invention, whose surface is treated with a 0.1-10 wt.% anion surfactant and which has an average secondary particle diameter at 50% accumulation of not larger than 2 μ m, and a BET specific surface area of 7-20 m²/g, 0.001-1 pts.wt. perchlorate (b), 0.01-2 pts.wt. zinc compound (c), and 0-2 pts.wt. partial ester of a polyhydric alcohol or a polyhydric alcohol (d), based on 100 pts.wt. halogen-containing resin.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-60640
(P2002-60640A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 101/04		C 0 8 L 101/04	4 G 0 7 6
C 0 1 B 11/18		C 0 1 B 11/18	4 J 0 0 2
C 0 1 F 11/02		C 0 1 F 11/02	A
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	
3/24		3/24	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-248905 (P2000-248905)

(22) 出願日 平成12年8月18日 (2000.8.18)

(71) 出願人 391001664

株式会社海水化学研究所

福岡県北九州市八幡西区下畑町16番11号

(72) 発明者 宮田 茂男

福岡県北九州市八幡西区下畑町16番地11号

F ターム (参考) 4G076 AA10 AB02 BA24 BA41 BF01

CA36 DA02

4J002 AC121 BB101 BB241 BC041

BD041 BD051 BD061 BD081

BD091 BD101 BF021 BN101

BP031 DE086 DE108 DE187

DE248 DE287 EE040 EG048

EH049 EH059 EW060 FB086

(54) 【発明の名称】 安定化された含ハロゲン樹脂組成物

(57) 【要約】

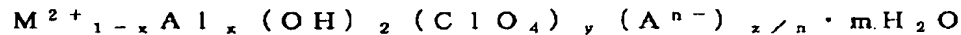
【課題】 無毒性で発泡が生じず、初期および中期着色性に問題が無く、熱安定性に優れ、且つ価格対性能比にも優れた新規な安定化された含ハロゲン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 含ハロゲン樹脂100重量部に、(a) 0.1~10重量部の0.1~10重量%アニオン系界面活性剤で表面処理された、累積50%の平均2次粒子径が2 μ m以下で、且つBET比表面積が7~20平方メートル/gである本発明の微粒子、高分散性水酸化カルシウム、(b) 0.001~1重量部の過塩素酸塩類、(c) 0.01~2重量部の亜鉛化合物、(d) 0~2重量部の多価アルコールの部分エステル類または、多価アルコール類、を有効成分として含有する安定化された含ハロゲン樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 含ハロゲン樹脂100重量部に、(a) 0.1～10重量部の、0.1～10重量%のアニオン系界面活性剤で表面処理された水酸化カルシウム(b) 0.001～1重量部の過塩素酸塩類(c) 0.01～2重量部の亜鉛化合物(d) 0～2重量部の多価アルコールの部分エステル類または、多価アルコール類を含有することを特徴とする安定化された含ハロゲン樹脂組成物。

【請求項2】 水酸化カルシウムの累積50%の平均2



(但し、式中、 M^{2+} はMgおよび/またはZnを示し、 A^{n-} は CO_3^{2-} 等の n ($=1\sim4$)価のアニオンを示し、 x , y , z および m は、それぞれ $0.1 < x < 0.5$, $0.1 < y < 0.5$, $0 \leq z < y$, $y + nz = x$, $0 \leq m < 3$ 、の範囲の数を示す)で表わされる過塩素酸含有ハイドロタルサイト類および/または、過塩素酸ナトリウムであることを特徴とする請求項1記載の安定化された含ハロゲン樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1において、さらに(e) 0.001～2重量部のホスファイト類および/またはβ-ジケトン類および/または酸化防止剤を含有することを特徴とする、安定化された含ハロゲン樹脂組成物。

【請求項6】 請求項2および、4におけるアニオン系界面活性剤が、高級脂肪酸のアルカリ金属塩であることを特徴とする請求項1記載の安定化された含ハロゲン樹脂組成物。

【請求項7】 SiO_2 が0.2重量%以下、 Al_2O_3 が0.1重量%以下、 Fe_2O_3 が0.05%以下で、且つ800～1000℃で焼成した生石灰を50℃以上で消化後、アニオン系界面活性剤で表面処理し、水篩することを特徴とする請求項1記載の水酸化カルシウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水酸化カルシウムを含有する安定化された含ハロゲン樹脂組成物に関する。さらに、詳しくは熱安定性、初期着色性、中期着色性、非発泡性、無毒性、経済性に優れた含ハロゲン樹脂組成物に関する。さらには、微粒子、高分散性、高純度水酸化カルシウムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】含ハロゲン樹脂は、熱や光に対して不安定である。そのため種々の熱安定剤が使われてきた。熱安定剤としては、鉛系化合物、有機スズ系化合物、Ba/Zn系、Cd/Ba系およびCa/Zn系の複合有機酸塩、ゼオライト、ハイドロタルサイト類等が使用されている。

【0003】

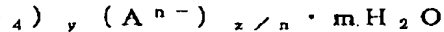
【発明が解決しようとする課題】近年、熱安定剤に対す

次粒子径が2μm以下で、且つBET比表面積が7～20平方メートル/gの範囲にあることを特徴とする請求項1記載の安定化された含ハロゲン樹脂組成物。

【請求項3】 水酸化カルシウムの累積50%の平均2次粒子径が1.5μm以下で、且つBET比表面積が10～20平方メートル/gの範囲にあることを特徴とする、請求項1記載の安定化された含ハロゲン樹脂組成物。

【請求項4】 過塩素酸塩類が、下記式(1)

【化1】



る無毒性の要求が強くなり、Cd系とPb系および有機スズ系は世界的に使用禁止の方向にある。Ba系も毒性があり、使用が抑制されつつある。そのため無毒性であるCa/Zn系、ゼオライトおよびハイドロタルサイト類により、Pb系、有機スズ系等の代替が検討されている。

【0004】しかし、Ca/Zn系は、熱安定効果が低すぎる問題がある。ゼオライトとハイドロタルサイトは、熱安定性はCa/Zn系より優れているが、結晶水があるため、配合量を低く抑えないと成型品が発泡する問題がある。したがって、本発明は無毒性で発泡が生じず熱安定性に優れ、価格競争力にも優れた新しい安定化された含ハロゲン樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、含ハロゲン樹脂100重量部に、(a) 0.1～10重量部、好ましくは0.5～2重量部の、0.1～10重量%のアニオン系界面活性剤で表面処理された水酸化カルシウム、好ましくは、該水酸化カルシウムの累積50%の平均2次粒子径が2μm以下で、且つ、BET比表面積が7～20平方メートル/gである。さらに好ましくは該水酸化カルシウムの累積50%の平均2次粒子径が1.5μm以下で、且つBET比表面積が10～20平方メートル/gである、(b) 0.001～1重量部の過塩素酸塩類、好ましくは過塩素酸含有ハイドロタルサイト類および/または過塩素酸ナトリウム、(c) 0.01～2重量部の亜鉛化合物、好ましくは亜鉛の有機酸塩、(d) 0～2重量部の多価アルコールの部分エステル類または多価アルコール類、を有効成分として含有する、安定化された含ハロゲン樹脂組成物を提供する。さらに本発明は、800～1000℃で焼成した高純度生石灰($SiO_2=0.2\%$ 以下、 $Al_2O_3=0.1\%$ 以下、 $Fe_2O_3=0.05\%$ 以下)を50℃以上で消化後、表面処理し、水篩する上記水酸化カルシウムの製造方法を提供する。

【0006】

【発明の実施の形態】従来の水酸化カルシウムは、無毒で安価でもあるが、含ハロゲン樹脂の熱安定剤としては

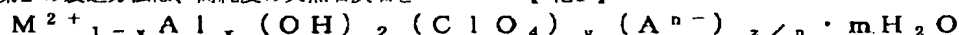
樹脂中での分散が悪く、初期および中期着色が強い問題と容易に炭酸化され不活性な炭酸カルシウムに変化し易い貯蔵安定性が悪い問題があり、熱安定剤として使用されることは殆ど無かった。しかし、水酸化カルシウムの表面処理により分散性と炭酸化が著しく改善され、且つ過塩素酸塩類と亜鉛化合物、好ましくは亜鉛の有機酸塩を併用することにより、初期および中期の着色を防ぐことが可能となり、水酸化カルシウムを熱安定剤として使用することが可能となった。

【0007】さらに、本発明者が発明した累積50%の平均2次粒子径が2μm以下、好ましくは1.5μm以下で、且つBET比表面積が7~20平方メートル/g、好ましくは10~20平方メートル/gである新規な水酸化カルシウムを用いることにより、熱安定性、貯蔵安定性および加工性、成型品外観等が大幅に向上した。その結果、従来の熱安定剤では困難であった、熱安定性と価格の両面に極めて優れた鉛系の代替が可能となった。

【0008】本発明で用いる0.1~10重量%のアニオン系界面活性剤で表面処理された水酸化カルシウムとしては、従来の水酸化カルシウムを表面処理して用いることができるが、好ましくは累積50%の平均2次粒子径が2.0μm以下、好ましくは1.5μm以下、特に好ましくは1.0μm以下で、且つBET比表面積が7~20平方メートル/g、好ましくは10~20平方メートル/g、特に好ましくは10~15平方メートル/gである水酸化カルシウムを用いる。さらに、好ましくは累積90%の平均2次粒子径が8μm以下、特に5μm以下である水酸化カルシウムを用いる。ここで言う2次粒子径は、インプロピルアルコール溶媒中で5分間超音波分散処理後、レーザー回折法で測定した粒度分布から決定される。

【0009】本発明で用いる水酸化カルシウムの製造は、次の2つの方法で実施できる。第1の製造方法は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属の水溶液に攪拌下、塩化カルシウム、硝酸カルシウム等の水溶性のカルシウム塩水溶液をカルシウムに対し、当量以上、好ましくは1.1~1.3倍当量のアルカリ比で添加反応させた後、好ましくは約40~120℃、特に好ましくは約40~80℃で、約0.1~2時間加熱熟成後、アニオン系界面活性剤を添加、表面処理する方法により製造することができる。反応温度としては約30~90℃で行うことが好ましい。

【0010】第2の製造方法は、高純度の天然石灰石を



(但し、式中、 M^{2+} はMgおよび/またはZnを示し、 A^{n-} は CO_3^{2-} 等の n ($=1\sim4$) 価のアニオン; 好ましくは CO_3^{2-} を示し、 x 、 y 、 z および m は、それぞれ次の条件、範囲 $0.1 < x < 0.5$ 、好ましくは $0.2 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.1 < y < 0.5$ 、好ましくは $0.$

$800\sim1000$ ℃で焼成して得られる生石灰($SiO_2=0.2\%$ 以下、好ましくは 0.1% 以下、 $Al_2O_3=0.1\%$ 以下、好ましくは 0.05% 以下、 $Fe_2O_3=0.05\%$ 以下、好ましくは 0.01% 以下)を水と、 $50\sim100$ ℃、好ましくは約 $60\sim90$ ℃で反応させ消石灰とし、その後アニオン系界面活性剤で表面処理する。その後、好ましくは表面処理の前または後で、 100 メッシュ以上、好ましくは約 200 メッシュ~ 500 メッシュの篩で水篩する。この後、濾過、乾燥、粉碎、分級等の慣用の工程を適宜選択して使用し、製造することができる。表面処理を水篩した後に行うこともできる。また、消石灰をさらにボールミル粉碎して用いることもできる。

【0011】本発明で用いる水酸化カルシウムの表面処理は炭酸化を防ぎ、樹脂中での分散を良くする。表面処理剤としては高級脂肪酸、高級脂肪酸のアルカリ金属塩、リン酸エステル、シラン、チタンおよびアルミニウム系カップリング剤、多価アルコールと脂肪酸のエステル類等が例示される。特に好ましいのは、ラウリン酸ソーダ、ステアリン酸ソーダ等の高級脂肪酸のアルカリ金属塩である。

【0012】表面処理剤による水酸化カルシウムの表面コーティング処理はそれ自体、公知の方法により実施できる。例えば、水酸化カルシウムのスラリーに該表面処理剤を液状またはエマルジョン状で加え、表面処理剤の溶解温度以上で機械的に十分混合すればよい(湿式法)。或いは、水酸化カルシウムの粉末をヘンシェルミキサー等の混合機により、高速攪拌下に表面処理剤をそのまま、または希釈、または適当な溶媒に溶解して、液状、エマルジョン状、固形状で加え、加熱または非加熱下に十分混合すればよい(乾式法)。表面処理剤の添加量は適宜選択できるが、該カルシウム系化合物の重量に基づいて約 $0.1\sim10$ 重量%、好ましくは $0.5\sim5$ 重量%とするのが好ましい。表面処理をした後は必要に応じ、例えば、水洗、脱水、造粒、乾燥、粉碎、分級等の手段を適宜選択して実施し、最終製品形態とすることができる。好ましい表面処理法は湿式法である。水酸化カルシウムの使用量は、含ハロゲン樹脂 100 重量部に対して、 $0.1\sim10$ 重量部、好ましくは $0.2\sim5$ 重量部、さらには $0.5\sim2$ 重量部である。

【0013】本発明で用いる(b)過塩素酸塩は、例えば、過塩素酸のNa、K、Ca、Ba等の金属塩、および下記式(1)

【化1】

$2 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 \leq z < y$ 、 $y + nz = x$ 、 $0 \leq m < 3$ 、を満足する0または正の数を示す)で表わされる過塩素酸含有ハイドロタルサイト類を挙げることができる。上記中、特に好ましいのは過塩素酸含有ハイドロタルサイト類、および過塩素酸ナトリウムである。過塩素

酸塩の使用量は、含ハロゲン樹脂100重量部に対し、0.001～1重量部、好ましくは0.01～0.1重量部、水酸化カルシウムに対して、約1～10重量%である。

【0014】本発明で用いる亜鉛の化合物としては、例えば、亜鉛の有機酸塩、酸化物、水酸化物、炭酸塩等を挙げることができる。これらの中でも、好ましいのは亜鉛の有機酸塩であり、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナン酸、カプリル酸、ネオデカン酸、2-エチルヘキシル酸、ベラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、イソステアリン酸、ステアリン酸、1,2-ヒドロキシステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸、安息香酸、モノクロール安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、ジメチルヒドロキシ安息香酸、3,5-ジtert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸、トルイル酸、ジメチル安息香酸、エチル安息香酸、クミン酸、n-プロピル安息香酸、アミノ安息香酸、N,N-ジメチル安息香酸、アセトキシ安息香酸、サリチル酸、p-tert-ブチルサリチル酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、チエグリコール酸、メルカプトプロピオン酸、オクチルメルカプトプロピオン酸等の一価カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタン酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、オキシフタル酸、クロルフタル酸、アミノフタル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メタコン酸、イタコン酸、アコニット酸、チオジプロピオン酸等の二価カルボン酸のモノエステルまたはモノアミド化合物、メリット酸等の三価または四価カルボン酸のジまたはトリエステル化合物を挙げることができる。これら亜鉛の有機酸塩の使用量は、含ハロゲン樹脂100重量部に対して、0.01～2重量部、好ましくは0.05～1重量部、特に好ましくは0.1～0.8重量部である。

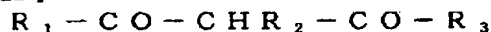
【0015】本発明で用いる(d)多価アルコールの部分エステルまたは多価アルコールとしては、例えば、マンニトール、キシリトール、ソルビトール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、グリセリン等の多価アルコール類を例示できる。多価アルコールとエステルを形成するモノまたはポリカルボン酸としては、例えば、酢酸、乳酸、4-ヒドロキシ酪酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、イタコン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等を例示できる。多価アルコールの部分エステルは、これらの多価アルコール類の少なくとも一種と、モノまたはポリカルボン酸の少なくとも一種とを反応して製造できる。本発明で用いられる多価アルコールの部分エステルまたは多価アルコールの

使用量は、含ハロゲン樹脂100重量部に対して、0～2重量部、好ましくは0.05～1重量部である。これらの働きは、主として熱安定性の改良である。

【0016】本発明で用いる(e)ホスファイト類は、具体的に例示すると次の通りである。トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリ(モノノニル/ジノニル・フェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジtert-ブチルフェニル)ホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリステアリルホスファイト、ビスフェノールAテトラC12-15アルキルジホスファイト、水添4,4'-イソプロピリデンジフェノールホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト等の亜リン酸エステル類系安定剤。本発明で用いる(e)ホスファイト類の使用量は、含ハロゲン樹脂100重量部に対して0.001～2重量部、好ましくは0.01～0.5重量部である。ホスファイト類の働きは、着色の低減である。

【0017】本発明で用いられる(e)β-ジケトン化合物は下記式(2)

【化2】



(式中、R₁およびR₃は、同一または異なってもよく、30個までの炭素原子を有する直鎖または、分枝状のアルキルまたは、アルケニル基、アリール基または、脂環式基〔脂環式基が場合によっては炭素-炭素二重結合を含むことができ、いずれか一方は水素原子であってもよい〕、R₂は水素原子、アルキル基、アルケニル基を表わす)の化合物である。このようなβ-ジケトン化合物の代表的な化合物としては、デヒドロ酢酸、アセト酢酸エチル、ジベンゾイルメタン(DBM)、ステアロイルベンゾイルメタン(SBM)、ベンゾイルアセトン、アセチルアセトン等を例示することができる。β-ジケトンの使用量は、含ハロゲン樹脂100重量部に対して、0.01～2重量部、好ましくは0.05～0.5重量部である。β-ジケトンの働きは、初期着色の低減である。

【0018】本発明で用いられる含ハロゲン樹脂としては、次のようなものが例示される。ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、塩化ゴム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-スチレン-無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニル-スチレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-イソブレン共重合体、塩化ビニル-塩素化プロ

ビレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニル-デン酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-各種ビニルエーテル共重合体等の含塩素合成樹脂。これらの含塩素合成樹脂相互の、或いは、他の塩素を含まない合成樹脂とのブレンド品、ブロック共重合体、グラフト共重合体等。

【0019】本発明の樹脂組成物には、慣用の他の添加剤を配合することもできる。このような他の添加剤としては、次のものを例示できる。エポキシ化植物油、エポキシ化オレイン酸エステル類、エポキシ化、エルシン酸エステル類等のエポキシ系安定剤類。チオジプロピオン酸、ジエチルチオジプロピオン酸エステル等の含硫黄化合物系安定剤。アルキルガレート、アルキル化フェノール等のフェノール、スチレン化フェノール等のフェノール系安定剤。グリシン、アラニン、ロイシン、イソロイシン、グリシンアミド、ヒスチジニエチルエステル、トリプトファンベンジルエステル等の α -アミノ酸およびその官能性誘導体系安定剤。スチレン化パラクレゾール、2, 6-ジ第3級ブチル-4-メチルフェノール、ブチル化アニソール、4, 4'-メチレンビス(6-第3級ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(6-第3級ブチル-4-メチルフェノール)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリリス(3, 5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ第3級ブチルフェニル)プロピオニルオキシメチレン]メタン等の酸化防止剤。酸化防止剤の働きは熱安定性の改良である。

【0020】これら添加剤の配合量は適宜選択することができ、例えば、含ハロゲン樹脂100重量部に対して約0.01~約5重量部の安定剤類、約0.01~約2重量部の酸化防止剤が例示される。本発明は、前記添加物以外に慣用の他の添加剤、例えば、可塑剤、滑剤、加工助剤、耐候性改良剤、帯電防止剤、防曇剤、強化剤、充填剤、顔料等を配合してもよい。本発明におい

て、含ハロゲン樹脂と、本発明の添加剤および他の添加剤との混合混練は、両者を均一に混合できる慣用の方法を採用すればよい。例えば、一軸または二軸押出機、ロール、バンバリ-ミキサー等の任意の混合混練手段を採用できる。成型方法にも特別の制約は無く、例えば、射出成形、押出成形、ブロー成形、プレス成形、回転成形、カレンダー成形、シートフォーミング成形、トランスファー成形、積層成形、真空成形等の任意の成形手段を採用できる。

【0021】以下、実施例に基づき、本発明をより詳細に説明する。以下の各例において、%は特に断りの無い限り重量%を意味する。

【0022】

【実施例1】直径が約4~6cmの大きさに破碎した高純度の石灰石を電気炉に入れ、900℃で10時間焼成した。得られた生石灰(CaO)100gを約70℃の温水約2リットルに攪拌下に加え、約30分間攪拌を継続し消化させた。この後、4.4gのステアリン酸ソーダ(純度90%)を溶解した水溶液(約70℃)約200mlを、消石灰のスラリー(約75℃強)攪拌下に加え、攪拌を約20分間継続し、表面処理を行った。このスラリーを、200メッシュの篩を通して粗粒を取り除いた後、濾過、水洗し、約120℃で8時間乾燥した。乾燥物を不二パウダル製アトマイザーで粉碎した。得られた粉末をイソプロピルアルコール溶媒に入れ、超音波を使って5分間分散処理後、セイシン製レーザー回析法粒度分布測定器により、2次粒子径を測定した。その結果、累積50%および90%の平均2次粒子径は、それぞれ1.29 μ m、6.51 μ mであった。また、液体窒素吸着法で測定したBET比表面積は13平方メートル/gであった。該粉末を希塩酸に溶解後、エチルエーテルを加えて、エーテル層にステアリン酸を抽出、分離後、乾燥して測定した。ステアリン酸含有量は2.6%であった。不純物の分析を蛍光X線で行った結果、SiO₂=0.04%, Al₂O₃=0.08%, Fe₂O₃=0.015%, MgO=0.20%であった。この水酸化カルシウムを用いて、下記処方

ポリ塩化ビニル(信越化学(株)製、分子量700) 100重量部
水酸化カルシウム 1重量部
過塩素酸塩
(協和化学(株)製、過塩素酸型ハイドロタルサイト類:アルカマイザー5)

0.02重量部

ステアリン酸亜鉛
ジベンタエリスリトール

0.5重量部
0.5重量部

にしたがって混合後、オープンロールを用いて165℃で3分間混練し、厚さ約1mmのシートを作成した。このシートを用いてオープンテスト、プレス熱安定性テストを行った。オープンテストは、185℃に設定したギャオープンに入れ、初期および中期着色性(目視)と熱

安定性(黒化するまでの時間)を測定した。プレス耐熱テストは、約100kg/平方メートルの圧力、温度190℃で加熱加圧し、実際の成型条件に近い無酸素雰囲気での、黒化するまでの時間(熱安定性)の測定を行った。それらの結果を表1に示す。

【0023】

【実施例2 および3】実施例1の塩ビとの配合処方において、過塩素酸として過塩素酸ナトリウム(NaClO_4)を0.02重量部(実施例2)および0.05重量部(実施例3)に変更して用いた場合の評価結果を表1に示す。

【0024】

【実施例4】実施例1の処方に、さらに、0.05重量部のホスファイト(ビスフェノールAテトラC12-15アルキルジホスファイト、〔商品名: MARK 1500〕)を加えた場合のテスト結果を表1に示す。

【0025】

【実施例5】実施例1の処方に、さらに、0.05重量部の β -ジケトン(ジベンゾイルメタン)を加えた場合のテスト結果を表1に示す。

【0026】

【実施例6】実施例2の処方に、さらに、0.1重量部の酸化防止剤(テトラキス[メチレン-3-[3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート]メタン、〔商品名: Irganox 1010〕)を加えた場合のテスト結果を表1に示す。

【0027】

【実施例7】容量5リットルのステンレス製反応槽に、5モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液(30℃)1.76リットル(Caに対し、1.1当量のアルカリ)を入れ、攪拌下に2モル/リットルの塩化カルシウム水溶液(30℃)2リットルを約2分間で加え反応させた。反応物をガスコンロで加熱して、約60℃に昇温後、約20分間維持した。この後、3.5gのラウリン酸ソーダ(純度89%)を溶解した約200ミリリットル(約45℃)の水溶液(水酸化カルシウムの重量に対して、1重量%に相当)を攪拌下に加え、表面処理を行った。この後、濾過、水洗、乾燥(約120℃)してからアトマイザーで粉碎した。得られた粉末を、イソブ

ロピルアルコールに超音波を使って、約5分間分散処理した後、セイシン製レーザー回折法粒度分布測定器により、2次粒子の粒度分布を測定した。その結果、50%および90%の平均2次粒子径は、それぞれ0.98 μm 、5.48 μm であった。1次粒子径はSEMの測定により、平均約0.2 μm であった。ラウリン酸量は、試料を塩酸に溶解後、エーテル抽出し乾燥する重量法で測定した結果、0.85%であった。BET比表面積は10.5平方メートル/gであった。蛍光X線分析の結果、 SiO_2 、 $\text{Al}_2\text{O}_3=0.01\%$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3=0.003\%$ であった。この水酸化カルシウムを用いる以外は、実施例1と同じ処方で塩ビシートを作成し、実施例1と同様の方法でテストし、評価した結果を表1に示す。

【0028】

【比較例1】実施例1の処方で、過塩素酸塩を配合しなかった場合の評価結果を表1に示す。

【0029】

【比較例2】市販の高活性水酸化カルシウム(BET比表面積7.8平方メートル/g、累積50%および90%の平均2次粒子径が、それぞれ4.04 μm 、9.27 μm)を、実施例1で用いた水酸化カルシウムの代わりに用い、過塩素酸塩を省略する以外は実施例1と同じ処方でテストを行った。評価結果を表1に示す。

【0030】

【比較例3~5】実施例1の処方で、過塩素酸塩を省き水酸化カルシウムの代わりにハイドロタルサイト類; $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 〔商品名: アルカマイザー1〕を用いた場合(比較例3)、およびゼオライト-A型〔商品名: トヨビルダー〕を用いた場合(比較例4)、トリベース(三塩基性硫酸塩)を用いた場合(比較例5)のテスト結果をそれぞれ表1に示す。

【0031】

【表1】

熱安定性、分散性、発泡性の評価結果

例	分散性 ¹⁾	初期着色 ²⁾	中期着色 ²⁾	熱安定性(分)		発泡 ³⁾
				オープン	プレス耐熱	
実施例1	良好	なし	なし	90	90	なし
実施例2	良好	なし	なし	90	90	なし
実施例3	良好	なし	なし	110	100	なし
比較例1	良好	なし	あり (赤褐色)	80	80	なし
比較例2	白ブツあり	微黄色	あり (赤褐色)	35	30	なし
比較例3	良好	なし	なし	65	40	あり
比較例4	良好	微黄色	なし	40	25	あり
比較例5	良好	なし	なし	50	35	なし
実施例4	良好	なし	なし	95	95	なし
実施例5	ほぼ良好 不透明	なし	なし	95	95	なし
実施例6	良好	なし	なし	100	100	なし
実施例7	良好	なし	なし	100	100	なし

注1, 2) 熱安定試験前のシートの下に黒い紙を敷き、目視で分散性と着色性を評価。

3) オープン熱安定試験開始後約20分に現れる強い着色の有無を目視で判断。

4) プレス耐熱テスト後のシートの目視。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、従来の水酸化カルシウムの欠点である大きな1次粒子(低いBET比表面積)

と2次粒子(強い凝集)、樹脂中での分散不良、低い熱安定性が克服できる。さらに、本発明の処方により中期着色が解消する。本発明の新しい水酸化カルシウムの製造方法により、微粒子、高分散性の水酸化カルシウムが得られ、これを本発明処方ではロゲン含有樹脂に用いると、従来の熱安定剤を凌ぐことができる。その結果、従来困難であった有毒であるが高性能、低価格の鉛系安定剤代替が可能となった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	参考文献(参考)
C08K 5/07		C08K 5/07	
5/098		5/098	
5/103		5/103	
5/524		5/524	
9/04		9/04	